

POLYOLEFIN MICROPOROUS FILM AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

Patent number: JP2003103624
Publication date: 2003-04-09
Inventor: TAKITA KOTARO; KONO KOICHI
Applicant: TONEN SEKIYUKAGAKU KK
Classification:
- international: **B29C55/02; C08J9/28; H01M2/16; H01M10/40; B29C55/02; C08J9/00; H01M2/16; H01M10/36; (IPC1-7): H01M10/40; B29C55/02; C08J9/28; H01M2/16; B29K105/04; B29L7/00; C08L23/00**
- european:
Application number: JP20010300394 20010928
Priority number(s): JP20010300394 20010928

Report a data error here

Abstract of JP2003103624

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a polyolefin microporous film excellent not only in the balance between permeability and mechanical strength but also in dimensional stability. **SOLUTION:** A polyolefin containing polyethylene with a weight average molecular weight of 5×10^5 or more as an essential component and a liquid solvent are melted and kneaded to obtain a molten kneaded material which is, in turn, extruded from a die and cooled to obtain a gel-like molded article. This gel-like molded article is at least uniaxially stretched at a temperature below the crystal dispersing temperature of the polyolefin and, subsequently, the stretched gel-like molded article is at least uniaxially stretched at a temperature of the crystal dispersing temperature-the melting point +10 deg.C of the polyolefin to obtain a stretched article which is, in turn, washed using a washing solvent (A) of which the surface tension at 25 deg.C is not more than 24 mN/m to remove the liquid solvent. The stretched article after washing is further stretched in a uniaxial direction at a temperature of the crystal dispersing temperature-melting point of the polyolefin and subsequently thermally fixed so as not to generate a dimensional change in both of a machine direction (MD) and a lateral direction (TD).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-103624

(P2003-103624A)

(43) 公開日 平成15年4月9日 (2003. 4. 9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
B 2 9 C 55/02		B 2 9 C 55/02	4 F 0 7 4
C 0 8 J 9/28	C E S	C 0 8 J 9/28	C E S 4 F 2 1 0
H 0 1 M 2/16		H 0 1 M 2/16	P 5 H 0 2 1
// H 0 1 M 10/40		10/40	Z 5 H 0 2 9
B 2 9 K 105: 04		B 2 9 K 105: 04	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 19 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-300394 (P2001-300394)

(22) 出願日 平成13年9月28日 (2001. 9. 28)

(71) 出願人 000221627

東燃化学株式会社

東京都港区海岸一丁目16番1号

(72) 発明者 滝田 耕太郎

神奈川県横浜市保土ヶ谷区瀬戸ヶ谷町116

- 3 日神パレスステージみなみ台405

(72) 発明者 河野 公一

埼玉県朝霞市三原 3-29-10-404

(74) 代理人 100080012

弁理士 高石 橋馬

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 透過性及び機械的強度のバランスに優れ、かつ寸法安定性に優れたポリオレフィン微多孔膜の製造方法を提供する。

【解決手段】 重量平均分子量が 5×10^5 以上のポリエチレンを必須成分とするポリオレフィンと液体溶剤とを溶融混練し、得られた溶融混練物をダイより押出し、冷却することにより得られたゲル状成形物をポリオレフィンの結晶分散温度未満の温度で少なくとも一軸方向に延伸し、次いで結晶分散温度 \sim 融点 $+10^\circ\text{C}$ の温度で少なくとも一軸方向に延伸し、得られた延伸物から 25°C における表面張力が 24 mN/m 以下の洗浄溶媒 (A) を用いて液体溶剤を除去した後、上記洗浄後の延伸物をポリオレフィンの結晶分散温度 \sim 融点の温度で少なくとも一軸方向にさらに延伸し、次いでポリオレフィンの結晶分散温度 \sim 融点の温度で機械方向 (MD) 及び横方向 (TD) の両方ともに寸法変化が無いように熱固定処理する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量平均分子量が 5×10^5 以上のポリエチレンを必須成分とするポリオレフィンからなるポリオレフィン微多孔膜であって、 $105^\circ\text{C} \cdot 8$ 時間暴露後の機械方向(MD)及び横方向(TD)の熱収縮率が3%以下であり、突刺強度が $7840 \text{ mN}/25 \mu\text{m}$ 以上であり、かつ膜厚 $20 \mu\text{m}$ 換算の透気度が $20 \sim 500 \text{ 秒}/100 \text{ cc}$ であることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜。

【請求項2】 重量平均分子量が 5×10^5 以上のポリエチレンを必須成分とするポリオレフィンと液体溶剤とを溶解混練し、得られた溶解混練物をダイより押出し、冷却することにより得られたゲル状成形物を前記ポリオレフィンの結晶分散温度未満の温度で少なくとも一軸方向に延伸し、次いで結晶分散温度 \sim (融点 $+10^\circ\text{C}$)の温度で少なくとも一軸方向に延伸し、得られた延伸物から 25°C における表面張力が $24 \text{ mN}/\text{m}$ 以下の洗浄溶媒(A)を用いて液体溶剤を除去した後、前記洗浄後の延伸物を前記ポリオレフィンの結晶分散温度 \sim 融点の温度で少なくとも一軸方向にさらに延伸し、次いで前記ポリオレフィンの結晶分散温度 \sim 融点の温度で機械方向(MD)及び横方向(TD)の両方ともに寸法変化が無いように熱固定処理することを特徴とするポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

【請求項3】 重量平均分子量が 5×10^5 以上のポリエチレンを必須成分とするポリオレフィンと液体溶剤とを溶解混練し、得られた溶解混練物をダイより押出し、冷却することにより得られたゲル状成形物を前記ポリオレフィンの結晶分散温度未満の温度で少なくとも一軸方向に延伸し、次いで結晶分散温度 \sim (融点 $+10^\circ\text{C}$)の温度で少なくとも一軸方向に延伸し、得られた延伸物から 25°C における表面張力が $24 \text{ mN}/\text{m}$ 以下の洗浄溶媒(A)を用いて液体溶剤を除去することにより少なくとも二枚の微多孔膜(A)を作製し、次いで前記微多孔膜(A)のうち少なくとも一枚を前記ポリオレフィンの結晶分散温度 \sim 融点の温度で少なくとも一軸方向にさらに延伸した後、前記ポリオレフィンの結晶分散温度 \sim 融点の温度で機械方向(MD)及び横方向(TD)の両方共に寸法変化が無いように熱固定処理することにより微多孔膜(B)を作製し、しかる後前記微多孔膜(A)のうち少なくとも一枚と前記微多孔膜(B)のうち少なくとも一枚とを接合し、積層化膜(AB)を作製することを特徴とするポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

【請求項4】 重量平均分子量が 5×10^5 以上のポリエチレンを必須成分とするポリオレフィンと液体溶剤とを溶解混練し、得られた溶解混練物をダイより押出し、冷却することにより得られたゲル状成形物を前記ポリオレフィンの結晶分散温度未満の温度で少なくとも一軸方向に延伸し、次いで結晶分散温度 \sim (融点 $+10^\circ\text{C}$)の温度で少なくとも一軸方向に延伸し、得られた延伸物から 25°C における表面張力が $24 \text{ mN}/\text{m}$ 以下の洗浄溶媒(A)を

用いて液体溶剤を除去することにより少なくとも二枚の微多孔膜(A)を作製し、次いで前記微多孔膜(A)のうち少なくとも二枚を接合することにより積層化し、得られた積層化膜(A)を前記ポリオレフィンの結晶分散温度 \sim 融点の温度で少なくとも一軸方向にさらに延伸し、次いで前記ポリオレフィンの結晶分散温度 \sim 融点の温度で機械方向(MD)及び横方向(TD)の両方共に寸法変化が無いように熱固定処理することを特徴とするポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

【請求項5】 請求項1に記載のポリオレフィン微多孔膜を用いた電池用セパレーター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法に関し、特に透気度及び機械的強度のバランスに優れ、かつ寸法安定性に優れたポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】ポリオレフィン微多孔膜は、リチウム二次電池、ニッケル-水素電池、ニッケル-カドミウム電池、ポリマー電池等に用いる電池用セパレーターをはじめ、電解コンデンサー用セパレーター、逆浸透濾過膜、限外濾過膜、精密濾過膜等の各種フィルター、透湿防水衣料、医療用材料等に幅広く使用されている。ポリオレフィン微多孔膜を電池用セパレーター、特にリチウムイオン電池用セパレーターとして用いる場合、その性能は電池特性、電池生産性及び電池安全性に深く関わっている。そのため優れた透気度、機械的特性、寸法安定性、シャットダウン特性、メルトダウン特性等が要求される。

【0003】電池特性については低温域での放電特性改善、高出力化、サイクル特性向上等が望まれており、そのため各種電池系において用いるセパレーターの孔径、空孔率及び透気度を最適化することが要求される。また電池生産性については電池の組み立て工程の効率化等が望まれるため、高い機械的強度が求められる。さらに電池安全性については電極上に混入した不純物の圧迫によって発生する電圧降下等による不良の低減化とともに高温保存性の向上も望まれ、そのため透気度、機械的強度及び寸法安定性の向上が求められている。

【0004】例えば微多孔膜の高強度化を図る方法として、特開昭60-242035号、特開昭60-255107号及び特開昭63-273651号は、超高分子量ポリオレフィンを用いた微多孔膜の製造方法を提案している。これらの方法は超高分子量ポリオレフィンと各種可塑剤又は溶剤を溶解混練し、得られた溶解混練物を押出してゲル状シートを成形し、次いで延伸する方法である。しかしこれらの方法は超高分子量ポリオレフィンを用いるため、溶解混練物を押出成形するためには可塑剤又は溶剤を大量に使用し

ため生産性に問題がある上、得られる微多孔膜の強度も十分なものとは言えなかった。

【0005】これに対して特開平3-64334号は、超高分子量ポリオレフィンを含有し、(重量平均分子量/数平均分子量)の値が特定の範囲内にあるポリオレフィン組成物を用いる方法を提案している。この方法は、溶融混練物の高濃度化すなわち溶媒の使用量を少なくすることが可能であり、しかも得られる微多孔膜は優れた強度と透水性を兼ね備えている。

【0006】しかし最近リチウムイオン電池をはじめとする電池の特性に対する要求がさらに厳しくなっており、微多孔膜の機械強度、透過性及び寸法安定性の全てを一層向上することが求められている。ところが一般に透過性を高くするために空孔率を高めると機械強度が低下し、機械強度を高めるために延伸倍率を高くすると寸法安定性が低下するため、これらの透気度、機械強度及び寸法安定性の3つの物性を同時に満たす微多孔膜は得られていない。

【0007】これに対して特開2000-248094号は、超高分子量ポリエチレンと溶剤との混練物をゲル状シートに成形し、圧延伸及び脱溶媒処理をした後、超高分子量ポリオレフィンの融点より高く、融点+10℃以下の温度でヒートセット処理を行う製造方法を提案している。しかしこの方法により製造した微多孔膜は突刺強度が8889~10329 mN/25μmと高いものの、熱収縮率が9.8~13.4%と大きいため、リチウム電池セパレーターとして用いた場合には、昇温に伴う電極短絡が起こり易くなる問題がある。

【0008】また特開2001-081221号は、粘度平均分子量15万~100万のポリオレフィンと可塑剤との混練物をゲル状シートに成形し、二軸延伸後に脱可塑剤処理をし、次いで少なくとも一軸の方向に延伸を行い、その後TDに収縮力緩和させる製造方法を提案している。この方法により得られる微多孔膜は、突刺強度及び引張強度は優れているものの、熱収縮率の改善がTD方向のみであり、また空孔の屈折率が2.5~7.0と高いため透気度の改良が求められる。しかもこの方法を用いて透過性をより高めようとすると、熱収縮率がさらに大きくなるという問題があった。

【0009】従って、本発明の目的は、上記従来技術の欠点を解消し、透気度及び機械的強度のバランスに優れ、かつ寸法安定性に優れたポリオレフィン微多孔膜の製造方法を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、重量平均分子量が 5×10^5 以上のポリエチレンを必須成分とするポリオレフィンと液体溶剤とを溶融混練し、得られた溶融混練物をダイより押出し、冷却することにより得られたゲル状成形物を前記ポリオレフィンの結晶分散温度未満の温度で少なくとも

一軸方向に延伸し、次いで結晶分散温度~(融点+10℃)の温度で少なくとも一軸方向に延伸し、得られた延伸物から25℃における表面張力が24 mN/m以下の洗浄溶媒(A)を用いて液体溶剤を除去した後、前記洗浄後の延伸物を前記ポリオレフィンの結晶分散温度~融点の温度で少なくとも一軸方向にさらに延伸し、次いで前記ポリオレフィンの結晶分散温度~融点の温度で機械方向(MD)及び横方向(TD)の両方ともに寸法変化が無いように熱固定処理することにより上記問題を解決できることを見出し、本発明に想到した。

【0011】すなわち、本発明のポリオレフィン微多孔膜は、重量平均分子量が 5×10^5 以上のポリエチレンを必須成分とするポリオレフィンからなり、105℃・8時間暴露後の機械方向(MD)及び横方向(TD)の熱収縮率が3%以下であり、突刺強度が7840 mN/25μm以上であり、かつ膜厚20μm換算の透気度が20~500秒/100ccであることを特徴とする。

【0012】本発明のポリオレフィン微多孔膜を製造する第一の方法は、重量平均分子量が 5×10^5 以上のポリエチレンを必須成分とするポリオレフィンと液体溶剤とを溶融混練し、得られた溶融混練物をダイより押出し、冷却することにより得られたゲル状成形物を前記ポリオレフィンの結晶分散温度未満の温度で少なくとも一軸方向に延伸し、次いで結晶分散温度~(融点+10℃)の温度で少なくとも一軸方向に延伸し、得られた延伸物から25℃における表面張力が24 mN/m以下の洗浄溶媒(A)を用いて液体溶剤を除去した後、前記洗浄後の延伸物を前記ポリオレフィンの結晶分散温度~融点の温度で少なくとも一軸方向にさらに延伸し、次いで前記ポリオレフィンの結晶分散温度~融点の温度で機械方向(MD)及び横方向(TD)の両方ともに寸法変化が無いように熱固定処理することを特徴とする。

【0013】本発明のポリオレフィン微多孔膜を製造する第二の方法は、重量平均分子量が 5×10^5 以上のポリエチレンを必須成分とするポリオレフィンと液体溶剤とを溶融混練し、得られた溶融混練物をダイより押出し、冷却することにより得られたゲル状成形物を前記ポリオレフィンの結晶分散温度未満の温度で少なくとも一軸方向に延伸し、次いで結晶分散温度~(融点+10℃)の温度で少なくとも一軸方向に延伸し、得られた延伸物から25℃における表面張力が24 mN/m以下の洗浄溶媒(A)を用いて液体溶剤を除去することにより少なくとも二枚の微多孔膜(A)を作製し、次いで前記微多孔膜(A)のうち少なくとも一枚を前記ポリオレフィンの結晶分散温度~融点の温度で少なくとも一軸方向にさらに延伸した後、前記ポリオレフィンの結晶分散温度~融点の温度で機械方向(MD)及び横方向(TD)の両方共に寸法変化が無いように熱固定処理することにより微多孔膜(B)を作製し、しかる後前記微多孔膜(A)のうち少なくとも一枚と前記微多孔膜(B)のうち少なくとも一枚とを接合し、積

層化膜(AB)を作製することを特徴とする。

【0014】本発明のポリオレフィン微多孔膜を製造する第三の方法は、重量平均分子量が 5×10^5 以上のポリエチレンを必須成分とするポリオレフィンと液体溶剤とを熔融混練し、得られた熔融混練物をダイより押出し、冷却することにより得られたゲル状成形物を前記ポリオレフィンの結晶分散温度未満の温度で少なくとも一軸方向に延伸し、次いで結晶分散温度 \sim (融点 $+10^\circ\text{C}$)の温度で少なくとも一軸方向に延伸し、得られた延伸物から 25°C における表面張力が 24 mN/m 以下の洗浄溶媒(A)を用いて液体溶剤を除去することにより少なくとも二枚の微多孔膜(A)を作製し、次いで前記微多孔膜(A)のうち少なくとも二枚を接合することにより積層化し、得られた積層化膜(A)を前記ポリオレフィンの結晶分散温度 \sim 融点の温度で少なくとも一軸方向にさらに延伸し、次いで前記ポリオレフィンの結晶分散温度 \sim 融点の温度で機械方向(MD)及び横方向(TD)の両方共に寸法変化が無いように熱固定処理することを特徴とする。

【0015】樹脂原料として重量平均分子量が 5×10^5 以上のポリエチレンを必須成分とするポリオレフィンを用いること、及び熔融混練物を調製する際に液体溶剤を用いることにより突刺強度及び寸法安定性向上に効果がある。また熔融混練物をダイより押出し、冷却することにより得られたゲル状成形物をポリオレフィンの結晶分散温度未満の温度で少なくとも一軸方向に延伸(一次延伸)し、次いで結晶分散温度 \sim (融点 $+10^\circ\text{C}$)の温度で少なくとも一軸方向に延伸(二次延伸)することにより突刺強度を向上できるだけでなく透気度も改善することができる。そして液体溶剤の除去に際し、 25°C における表面張力が 24 mN/m 以下である洗浄溶媒(A)を用いることにより、洗浄工程及び/又は乾燥工程において洗浄溶媒の表面張力によって網状組織が収縮緻密化することを抑制することができるため、透気度が向上する。また洗浄後の延伸物を更に結晶分散温度 \sim 融点の温度で延伸(三次延伸)することにより、一層突刺強度が向上する。さらにその後結晶分散温度 \sim 融点の温度で熱固定処理することにより透気度を損なうことなく寸法安定性が向上する。その結果、透気度及び突刺強度のバランスに優れ、かつ寸法安定性に優れたポリオレフィン微多孔膜が得られる。第二の方法では、三次延伸をしていない膜(微多孔膜(A))と三次延伸した膜(微多孔膜(B))とを積層化することにより透気度と寸法安定性とをバランスさせることができる。

【0016】一次延伸は 0°C 以上 $\sim 90^\circ\text{C}$ 未満の温度範囲で行うのが好ましく、 20°C 以上 $\sim 90^\circ\text{C}$ 未満の温度範囲で行うのがより好ましい。一次延伸を 85°C 以下で行うことにより孔径の拡大効果が大きくなる。二次延伸において二軸延伸を行うことにより突刺強度の向上効果が高くなる。二次延伸は同時二軸延伸が好ましい。一次延伸と二次延伸のトータルは面倍率で9倍以上にするのが好

ましく、9 \sim 200倍にするのがより好ましい。トータル面倍率を9倍以上にすることにより突刺強度を $9800\text{ mN}/25\mu\text{m}$ 以上に向上させることができる。また三次延伸の好ましい温度範囲は結晶分散温度 \sim 融点 -10°C である。熱固定処理の好ましい温度範囲は $110\sim 130^\circ\text{C}$ である。さらに熱固定処理の前及び/又は後において熱緩和処理(熱収縮処理)を施すのが好ましい。これにより熱収縮率を一層改善することができる。

【0017】ポリオレフィン微多孔膜が一層優れた特性を得るために、ポリオレフィンは下記条件(1) \sim (7)を満たすのが好ましい。

(1) 上記ポリオレフィンに含まれる重量平均分子量 5×10^5 以上のポリエチレンは超高分子量ポリエチレンである。

(2) 上記(1)に記載の超高分子量ポリエチレンの重量平均分子量は $1 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$ である。

(3) 上記(1)又は(2)に記載の超高分子量ポリエチレンの重量平均分子量は $1 \times 10^6 \sim 5 \times 10^6$ である。

(4) 上記ポリオレフィンが、重量平均分子量 5×10^5 以上の超高分子量ポリエチレンと重量平均分子量 1×10^6 以上 $\sim 5 \times 10^6$ 未満のポリエチレンとの組成物である。

(5) 上記(4)に記載のポリエチレン組成物中の重量平均分子量 1×10^6 以上 $\sim 5 \times 10^6$ 未満のポリエチレンが高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン及び線状低密度ポリエチレンからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

(6) 上記(4)又は(5)に記載のポリオレフィン組成物が重量平均分子量 5×10^5 以上の超高分子量ポリエチレンと重量平均分子量 1×10^6 以上 $\sim 5 \times 10^6$ 未満の高密度ポリエチレンからなる。

(7) 上記(4) \sim (6)のいずれかに記載のポリエチレン組成物の M_w/M_n が5 \sim 300である。

【0018】液体溶剤の除去は、洗浄溶媒を用いて二段階以上の洗浄工程により行うのが好ましく、この時少なくとも最終段階の洗浄工程で 25°C における表面張力が 24 mN/m 以下の洗浄溶媒(A)を用いるのが好ましい。これにより洗浄効果が向上するとともに、ポリオレフィン微多孔膜の空孔率、透気度及び寸法安定性が向上する。なお洗浄溶媒(A)はその表面張力が 24 mN/m 以下になる温度範囲内で用いるのが好ましい。

【0019】ポリオレフィン微多孔膜が一層優れた特性を得るために、洗浄溶媒(A)は、下記条件(8) \sim (14)を満たすのが好ましい。

(8) 表面張力が、 25°C において 20 mN/m 以下になる。

(9) ハイドロフルオロカーボン、ハイドロフルオロエーテル、環状ハイドロフルオロカーボン、パーフルオロカーボン、パーフルオロエーテル、炭素数5 \sim 10のノルマルパラフィン、炭素数6 \sim 10のイソパラフィン、炭素数6以下の脂肪族エーテル、シクロペンタン等のシクロパラフィン、2-ペンタノン、メタノール、エタノール、1

ープロパノール、2-プロパノール、ターシャリーブタノール、イソブタノール、2-ペンタノール、酢酸プロピル、酢酸ターシャリーブチル、酢酸セカンダリーブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸イソプロピル、ギ酸イソブチル及びプロピオン酸エチルからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

(10) $C_4H_9F_3$ の組成式で示される鎖状ハイドロフルオロカーボン、 $C_4F_9OCH_3$ 及び $C_4F_9OC_2H_5$ の組成式で示されるハイドロフルオロエーテル、 $C_6H_5F_7$ の組成式で示される環状ハイドロフルオロカーボン、 C_6F_{14} 及び C_6F_8 の組成式で示されるパーフルオロカーボン、並びに $C_4F_9OCF_3$ 及び $C_4F_9OC_2F_5$ の組成式で示されるパーフルオロエーテルからなる群から選ばれた少なくとも一種のフッ素系化合物である。

(11) ノルマルペンタン、ノルマルヘキサン、ノルマルヘプタン、ノルマルオクタン、ノルマルノナン及びノルマルデカンからなる群から選ばれた少なくとも一種のノルマルパラフィンである。

(12) 2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、2,2-ジブチルブタン、2,3-ジブチルブタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、3-エチルペンタン、2,2-ジメチルペンタン、2,3-ジメチルペンタン、2,4-ジメチルペンタン、3,3-ジメチルペンタン、2,2,3-トリメチルブタン、2-メチルヘプタン、3-メチルヘプタン、2,2-ジメチルヘキサン、2,3-ジメチルヘキサン、2,5-ジメチルヘキサン、3,4-ジメチルヘキサン、2,2,3-トリメチルペンタン、2,2,4-トリメチルペンタン、2,3,3-トリメチルペンタン、2,3,4-トリメチルペンタン、2-メチルオクタン、2,2,5-トリメチルヘキサン、2,3,5-トリメチルヘキサン、2-メチルノナン及び2,3,5-トリメチルヘプタンからなる群から選ばれた少なくとも一種のイソパラフィンである。

(13) ジエチルエーテル、ブチルエチルエーテル、ジブチルエーテル及びジイソブチルエーテルからなる群から選ばれた少なくとも一種のエーテルである。

(14) 25℃において表面張力が24 mN/m以下になるように配合した炭素数3以下の脂肪族アルコールと水との混合物からなる群から選ばれた少なくとも一種である。

【0020】洗浄は二段階以上の洗浄工程により行うのが好ましく、その場合は洗浄溶媒(A)以外の洗浄溶媒(洗浄溶媒(B))を用いる段階が入ってもよい。この時最終段階の洗浄工程において洗浄溶媒(A)を用いるのが好ましい。洗浄溶媒(B)としては、易揮発性溶媒及び沸点100℃以上かつ引火点0℃以上の非水系溶媒からなる群から選ばれた少なくとも一種を用いるのが好ましい。

【0021】ポリオレフィン微多孔膜が一層優れた特性を得るために、洗浄溶媒(B)は下記条件(15)~(27)を満たすのが好ましい。

(15) 塩化メチレン、四塩化炭素、三フッ化エタン、メ

チルエチルケトン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ジエチルエーテル及びジオキサンからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

(16) 炭素数8以上のノルマルパラフィン、水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換された炭素数5以上のノルマルパラフィン、炭素数8以上のイソパラフィン、炭素数7以上のシクロパラフィン、水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換された炭素数5以上のシクロパラフィン、炭素数7以上の芳香族炭化水素、水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換された炭素数6以上の芳香族炭化水素、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されることのある炭素数5~10のアルコール、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されることのある炭素数7~14のエステル及びエーテル、並びに炭素数5~10のケトンからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

(17) 上記炭素数8以上のノルマルパラフィンは、その炭素数が8~12であり、より好ましくはノルマルオクタン、ノルマルノナン、ノルマルデカン、ノルマルウンデカン及びノルマルドデカンからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

(18) 上記水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換された炭素数5以上のノルマルパラフィンは、1-クロロペンタン、1-クロロヘキサン、1-クロロヘプタン、1-クロロオクタン、1-ブロモペンタン、1-ブロモヘキサン、1-ブロモヘプタン、1-ブロモオクタン、1,5-ジクロロペンタン、1,6-ジクロロヘキサン及び1,7-ジクロロヘプタンからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

(19) 上記炭素数8以上のイソパラフィンは、2,3,4-トリメチルペンタン、2,2,3-トリメチルペンタン、2,2,5-トリメチルヘキサン、2,3,5-トリメチルヘキサン、2,3,5-トリメチルヘプタン及び2,5,6-トリメチルオクタンからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

(20) 上記炭素数7以上のシクロパラフィンは、シクロヘプタン、シクロオクタン、メチルシクロヘキサン、シス-及びトランス-1,2-ジメチルシクロヘキサン、シス-及びトランス-1,3-ジメチルシクロヘキサン、並びにシス-及びトランス-1,4-ジメチルシクロヘキサンからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

(21) 上記水素原子の一部がハロゲン原子で置換された炭素数5以上のシクロパラフィンは、クロロシクロペンタン及びクロロシクロヘキサンからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

(22) 上記炭素数7以上の芳香族炭化水素は、トルエン、オルトキシレン、メタキシレン及びパラキシレンからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

(23) 上記水素原子の一部がハロゲン原子で置換された炭素数6以上の芳香族炭化水素は、クロロベンゼン、2-クロロトルエン、3-クロロトルエン、4-クロロトル

エン、3-クロロオルトキシレン、4-クロロオルトキシレン、2-クロロメタキシレン、4-クロロメタキシレン、5-クロロメタキシレン及び2-クロロパラキシレンからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

(24) 上記水素原子の一部がハロゲン原子で置換されることのある炭素数5～10のアルコールは、イソペンチルアルコール、ターシャリーペンチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、3-メトキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、プロピレングリコールノルマルブチルエーテル及び5-クロロ-1-ペンタノールからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

(25) 上記水素原子の一部がハロゲン原子で置換されることのある炭素数7～14のエステルは、炭酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、酢酸ノルマルプロピル、酢酸ノルマルブチル、酢酸イソペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸3-メトキシ-3-メチルブチル、ノルマル酪酸エチル、ノルマル吉草酸エチル及び酢酸2-クロロエチルからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

(26) 上記水素原子の一部がハロゲン原子で置換されることのある炭素数7～14のエーテルは、ノルマルブチルエーテル、ジイソブチルエーテル及びビスクロロエチルエーテルからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

(27) 上記炭素数5～10のケトンは、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、シクロペンタノン及びシクロヘキサノンからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

【0022】洗浄において洗浄溶媒(A)単独又は洗浄溶媒(A)及び洗浄溶媒(B)を用いて三段階以上の多段階処理を行ってもよく、この場合三段～五段階の洗浄工程で行うのが好ましい。

【0023】洗浄溶媒(B)に任意成分(C)として例えば $C_4H_9F_9$ の組成式で示される鎖状ハイドロフルオロカーボン、例えば $C_4F_9OCH_3$ 及び $C_4F_9OC_2H_5$ の組成式で示されるハイドロフルオロエーテル、例えば $C_6H_5F_7$ の組成式で示される環状ハイドロフルオロカーボン、例えば C_6F_{14} 及び C_8F_{18} の組成式で示されるパーフルオロカーボン、並びに例えば $C_4F_9OCF_3$ 及び $C_4F_9OC_2F_5$ の組成式で示されるパーフルオロエーテルからなる群から選ばれた少なくとも一種の溶媒を混合したものを使用してもよい。

【0024】本発明の製造方法によるポリオレフィン微多孔膜の物性は、通常の場合、透気度は20～500秒/100cc(膜厚25 μ m換算)であり、突刺強度は7840mN/25 μ m以上であり、好ましくは9800mN/25 μ m以上であり、より好ましくは11760mN/25 μ m以上であり、熱収縮率はMD及びTDの両方向共に3%以下(105℃/8hr)である特性を満たす。また平均曲路率は限定されないが好ましくは1.2～2.2であり、より好ましくは1.5～2.0である特性を満たす。

【0025】

【発明の実施の形態】[1] ポリオレフィン

本発明のポリオレフィン微多孔膜の製造に使用されるポリオレフィンは、重量平均分子量が 5×10^4 以上のポリエチレンを必須成分とするものである。このようなポリエチレンとしては超高分子量ポリエチレンが挙げられ、その重量平均分子量は $1 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$ であるのが好ましく、 $1 \times 10^6 \sim 5 \times 10^6$ であるのがより好ましい。

【0026】使用されるポリエチレンとしては、重量平均分子量が 5×10^4 以上のポリエチレンを含むものであれば、任意成分として他のポリオレフィンを含む組成物でも構わない。このような他のポリオレフィンとしては、重量平均分子量 1×10^4 以上 $\sim 5 \times 10^5$ 未満のポリエチレン、 $1 \times 10^4 \sim 4 \times 10^5$ のポリプロピレン、重量平均分子量 $1 \times 10^4 \sim 4 \times 10^6$ のポリブテン-1、重量平均分子量 1×10^4 以上 $\sim 1 \times 10^6$ 未満のポリエチレンワックス、及び重量平均分子量 $1 \times 10^4 \sim 4 \times 10^6$ のエチレン・ α -オレフィン共重合体からなる群から選ばれた少なくとも一種を用いることができる。他のポリオレフィンの添加量はポリオレフィン組成物全体を100重量部として80重量部以下にする。

【0027】ポリオレフィン組成物を用いる場合、特に超高分子量ポリエチレンと重量平均分子量 1×10^4 以上 $\sim 5 \times 10^5$ 未満のポリエチレンとからなる組成物は、用途に応じて分子量分布(Mw/Mn)を容易に制御することができるため、これを用いるのが好ましい。ポリオレフィン組成物のMw/Mnは限定的でないが5～300が好ましく、5～100がより好ましい。重量平均分子量が 1×10^4 以上 $\sim 5 \times 10^5$ 未満のポリエチレンとしては、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン又は低密度ポリエチレンのいずれも使用することができ、エチレンの単重合体のみならず、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1等の他の α -オレフィンを少量含有する共重合体であってもよい。ポリオレフィン組成物としては、限定的ではないが、重量平均分子量 5×10^5 以上の超高分子量ポリエチレンと重量平均分子量 1×10^4 以上 $\sim 5 \times 10^5$ 未満の高密度ポリエチレンとからなる組成物が好適である。

【0028】[2] ポリオレフィン微多孔膜の製造方法
本発明のポリオレフィン微多孔膜の製造方法は、(a)上記ポリオレフィンに液体溶剤を添加して熔融混練し、ポリオレフィン溶液を調製する工程、(b)ポリオレフィン溶液をダイより押し出し、冷却してゲル状成形物を形成する工程、(c)一次延伸工程、二次延伸工程及び液体溶剤を除去する工程、(d)得られた膜を乾燥する工程、(e)三次延伸工程、積層化工程及び熱固定処理を行う工程を含む。更に(a)～(e)の工程の後、必要に応じて(f)電離放射による架橋処理、(g)親水化処理等を行ってもよい。本発明のポリオレフィン微多孔膜の製造方法は、乾燥後の膜に対する処理方法の違いにより、上記工程(e)において、第一～第三の方法に分かれる。

【0029】(a) ポリオレフィン溶液の調製工程
まずポリオレフィンに適当な液体溶剤を添加して熔融混練し、ポリオレフィン溶液を調製する。ポリオレフィン溶液には必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、アンチブロッキング剤、顔料、染料、無機充填材等の各種添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。例えば孔形成剤として微粉珪酸を添加することができる。

【0030】ポリオレフィン溶液を調製するための溶剤としては室温で液状の液体溶剤を用いることを必須とする。加熱熔融混練状態においてはポリオレフィンと混和状態になるが、室温では固体状の固体溶剤を用いると、溶剤の除去／回収が困難になり、またそのため溶剤の再生利用が十分にできなくなる。液体溶剤としてはノナン、デカン、デカリン、パラキシレン、ウンデカン、ドデカン、流動パラフィン等の脂肪族又は環式の炭化水素、及び沸点がこれらに対応する鉱油留分、並びにジブチルフタレート、ジオクチルフタレート等の常温では液状のフタル酸エステルを用いることができる。液体溶剤含有量が安定なゲル状成形物を得るためには、流動パラフィンのような不揮発性の液体溶剤を用いるのが好ましい。

【0031】液体溶剤の粘度は25℃において30～500cStであるのが好ましく、50～200cStであるのがより好ましい。25℃における粘度が30cSt未満では発泡し易く、混練が困難になり、また500cStを超えると液体溶剤の除去が困難になる。

【0032】熔融混練の方法は特に限定されないが、通常は押出機中で均一に混練することにより行う。この方法はポリオレフィンの高濃度溶液を調製するのに適する。熔融温度はポリオレフィンの融点+10℃～+100℃が好ましいため、160～230℃であるのが好ましく、170～200℃であるのがより好ましい。ここで融点とはJIS K7121に基づいて示差走査熱量測定(DSC)により求められる値を言う。液体溶剤は混練開始前に添加しても、混練中に押出機の途中から添加してもよいが、混練開始前に添加して予め溶液化するのが好ましい。熔融混練にあたってはポリオレフィンの酸化を防止するために酸化防止剤を添加するのが好ましい。

【0033】ポリオレフィン溶液中、ポリオレフィンと液体溶剤との配合割合は、両者の合計を100重量%として、ポリオレフィンが1～50重量%、好ましくは20～40重量%である。ポリオレフィンが1重量%未満ではゲル状成形物を形成する際にダイス出口でスウェルやネックインが大きくなり、ゲル状成形物の成形性及び自己支持性が低下する。一方50重量%を超えるとゲル状成形物の成形性が低下する。

【0034】(b) ゲル状成形物の形成工程

熔融混練したポリオレフィン溶液を直接に又は別の押出機を介して、或いは一旦冷却してペレット化した後再度

押出機を介してダイから押し出す。ダイとしては、通常は長方形の口金形状をしたシート用ダイを用いるが、二重円筒状の中空状ダイ、インフレーションダイ等も用いることができる。シート用ダイの場合、ダイのギャップは通常0.1～5mmであり、押し出し時には140～250℃に加熱する。加熱溶液の押し出し速度は0.2～15m/分であるのが好ましい。

【0035】このようにしてダイから押し出した溶液を冷却することによりゲル状成形物を形成する。冷却は少なくともゲル化温度以下までは50℃/分以上の速度で行うのが好ましく、また25℃以下まで冷却するのが好ましい。このようにしてポリオレフィン相が溶剤によってミクロ相分離された相分離構造を固定化することができる。一般に冷却速度が遅いと得られるゲル状成形物の高次構造が粗くなり、それを形成する擬似細胞単位も大きなものとなるが、冷却速度が速いと密な細胞単位となる。冷却速度が50℃/分未満では結晶化度が上昇し、延伸に適したゲル状成形物となりにくい。冷却方法としては冷風、冷却水、その他の冷却媒体に直接接触させる方法、冷媒で冷却したロールに接触させる方法等を用いることができる。

【0036】(c) 一次延伸工程、二次延伸工程及び液体溶剤除去工程

押し出した溶液を冷却することにより得られたゲル状成形物をポリオレフィンの結晶分散温度未満の温度で少なくとも一軸方向に延伸(一次延伸)し、次いで結晶分散温度～(融点+10℃)の温度で少なくとも一軸方向に延伸(二次延伸)する。結晶分散温度未満の温度で行う一次延伸によりゲル状シートのセル構造が崩れるとともに微小のクラックが生じることによって孔径が拡大し、結晶分散温度～(融点+10℃)の温度で行う二次延伸により突刺強度が向上するので、突刺強度を向上できるだけでなく透気度も改善することができる。

【0037】一次延伸は原料ポリオレフィンの結晶分散温度未満の温度で行う。例えばポリエチレンの結晶分散温度は一般的に90℃である。一次延伸温度の下限に特に制限はないが-20℃以上で行うのが容易なので好ましい。一次延伸温度のより好ましい範囲は0℃以上～90℃未満、特に好ましい範囲は20℃以上～90℃未満である。結晶分散温度以上の温度で延伸すると孔径の拡大が期待できない。この理由は必ずしも明らかではないが、微小なクラック状の孔が形成される効果は、低温で延伸する方が大きいものと推定する。ここで結晶分散温度とは、ASTM D4065に基づいて動的粘弾性の温度特性測定により求められる値をいう。

【0038】一次延伸は一軸延伸でも二軸延伸でもよい。二軸延伸の場合は、縦横同時延伸又は逐次延伸のいずれでもよい。延伸方法はテンター法、ロール法、圧延法又はこれらの組合せのいずれも利用できる。

【0039】一次延伸の延伸倍率は、原反の厚さにより

異なるが、一軸方向に2～15倍、好ましくは2～5倍、面積倍率で2～150倍、好ましくは2～25倍にする。面積倍率で150倍を超えると破膜が起こり易いため好ましくない。

【0040】二次延伸は一軸延伸でも二軸延伸でもよい。二軸延伸で行うことにより突刺強度の向上効果が高くなる。二次延伸は原料ポリオレフィンの結晶分散温度～（融点+10℃）の温度で行う。二次延伸温度の上限は融点未満にするのが好ましい。延伸温度が（融点+10℃）を超えると樹脂が溶融し、延伸による分子鎖の配向ができない。また延伸温度が結晶分散温度未満では樹脂の軟化が不十分で、延伸において破膜しやすく、高倍率の延伸ができない。本発明では延伸温度を通常100～140℃、好ましくは110～125℃にする。

【0041】二次延伸は、一次延伸後の膜を加熱後、通常のテンター法、ロール法、インブレーション法、圧延法又はこれらの方法の組合せによって所定の倍率で行う。二軸延伸により行う場合は縦横同時延伸又は逐次延伸のいずれでもよいが、特に同時二軸延伸が好ましい。

【0042】二次延伸の延伸倍率はゲル状成形物の厚みによって異なるが、いずれの方向でも少なくとも一軸方向に2倍以上にするのが好ましい。面積倍率では2倍以上が好ましく、2～100倍が特に好ましい。一次延伸と二次延伸のトータルは面積倍率で25倍以上にするのが好ましく、25～200倍にするのがより好ましい。トータル面積倍率を25倍以上にすることにより突刺強度を9800 mN/25 μm以上に向上させることができる。一方向倍率が400倍を超えると、延伸装置、延伸操作等の点で制約が生じる。また一次延伸の面積倍率を二次延伸の面積倍率よりも高くするのが好ましい。二次延伸の面積倍率を一次延伸の面積倍率よりも高くすると、孔径が小さくなる恐れがある。

【0043】一次延伸及び引き続く二次延伸により得られた膜から液体溶剤を除去（洗浄）する。ポリオレフィン相は溶剤によりマイクロ相分離されているので、液体溶剤を除去すると多孔質の膜が得られる。液体溶剤の除去には、25℃における表面張力が24 mN/m以下、好ましくは20 mN/m以下になる洗浄溶媒(A)を用いる。洗浄溶媒(A)はポリオレフィンとは相溶しないものが好ましい。このような洗浄溶媒(A)を用いることにより、洗浄後の乾燥時に微多孔内部で生じる気-液界面の表面張力によって起る網状組織の収縮緻密化を抑制することができる。その結果、微多孔膜の空孔率及び透気度を向上させることができる。25℃における表面張力が24 mN/mを超える洗浄溶媒で処理すると、微多孔膜の網状組織が収縮緻密化し、透気度が500秒/100 ccを超えてしまう。なお洗浄溶媒の表面張力は、その使用温度を上げるに従い低くすることができるが、使用できる温度範囲は沸点以下に限られる。また本願明細書において、「表面張力」とは気体と液体との界面に生じる張力を言い、JIS K 3362に基づいて測定したものである。

【0044】洗浄溶媒(A)としてはハイドロフルオロカーボン、ハイドロフルオロエーテル、環状ハイドロフルオロカーボン、パーフルオロカーボン、パーフルオロエーテル等のフッ素系化合物、炭素数5～10のノルマルパラフィン、炭素数6～10のイソパラフィン、炭素数6以下の脂肪族エーテル、シクロペンタン等のシクロパラフィン、2-ペンタノン等の脂肪族ケトン、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、ターシャリーブタノール、イソブタノール、2-ペンタノール等の脂肪族アルコール、酢酸プロピル、酢酸ターシャリーブチル、酢酸セカンダリーブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸イソプロピル、ギ酸イソブチル、プロピオン酸エチルの脂肪族エステル等を挙げることができる。

【0045】フッ素系化合物としては、 $C_3H_5F_6$ の組成式で示される鎖状ハイドロフルオロカーボン、 $C_4F_9OCH_3$ 及び $C_4F_9OC_2H_5$ の組成式で示されるハイドロフルオロエーテル、 $C_6H_5F_3$ の組成式で示される環状ハイドロフルオロカーボン、 C_6F_{14} 及び C_7F_{16} の組成式で示されるパーフルオロカーボン、並びに $C_4F_9OCF_3$ 及び $C_4F_9OC_2F_5$ の組成式で示されるパーフルオロエーテルからなる群から選ばれた少なくとも一種が好ましい。これらフッ素系化合物は20℃において表面張力が24 mN/m以下であるため、表面張力による網状組織の収縮緻密化を抑制する効果が高い。また沸点が100℃以下であるため乾燥が容易である。更にオゾン破壊性が無いため環境への負荷が低減でき、且つ引火点が40℃以上である（一部の化合物は引火点が無い）ため乾燥工程中の引火爆発の危険性が低い。

【0046】炭素数5～10のノルマルパラフィンとしてはノルマルペンタン、ノルマルヘキサン、ノルマルヘプタン、ノルマルオクタン、ノルマルノナン及びノルマルデカンが好ましい。これらは表面張力が20℃において24 mN/m以下である。この中では、沸点が100℃以下であり、乾燥が容易であるノルマルペンタン、ノルマルヘキサン及びノルマルヘプタンがより好ましい。

【0047】炭素数6～10のイソパラフィンとしては2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、2,2-ジブチルブタン、2,3-ジブチルブタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、3-エチルペンタン、2,2-ジメチルペンタン、2,3-ジメチルペンタン、2,4-ジメチルペンタン、3,3-ジメチルペンタン、2,2,3-トリメチルブタン、2-メチルヘプタン、3-メチルヘプタン、2,2-ジメチルヘキサン、2,3-ジメチルヘキサン、2,5-ジメチルヘキサン、3,4-ジメチルヘキサン、2,2,3-トリメチルペンタン、2,2,4-トリメチルペンタン、2,3,3-トリメチルペンタン、2,3,4-トリメチルペンタン、2-メチルオクタン、2,2,5-トリメチルヘキサン、2,3,5-トリメチルヘキサン、2-メチルノナン及び2,3,5-トリメチルヘプタンが好ましい。この中では表面張力が20℃に

において24 mN/m以下であり、かつ沸点が100℃以下である2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、2,2-ジブチルブタン、2,3-ジブチルブタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、3-エチルペンタン、2,2-ジメチルペンタン、2,3-ジメチルペンタン、2,4-ジメチルペンタン及び3,3-ジメチルペンタンがより好ましい。

【0048】炭素数6以下のエーテルとしてはジエチルエーテル、ブチルエチルエーテル、ジブチルエーテル及びジイソブチルエーテルが好ましい。これらはその表面張力が20℃において24 mN/m以下であり、かつ沸点が100℃以下である。

【0049】シクロペンタン、メタノール、エタノール、1-プロパノール及び2-プロパノールは、その表面張力が20℃において24 mN/m以下であり、かつ沸点が100℃以下であるため好ましい。

【0050】上記脂肪族エステルの中では、表面張力が20℃において24 mN/m以下である酢酸ターシャリーブチル、酢酸セカンダリーブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソブチル、ギ酸エチル、ギ酸イソブチル及びギ酸イソブチルが好ましい。更に沸点が100℃以下であるが酢酸ターシャリーブチル、ギ酸エチル及びギ酸イソブチルがより好ましい。

【0051】洗浄溶媒(A)としては、25℃において表面張力が24 mN/m以下になるように配合した炭素数3以下の脂肪族アルコールと水との混合物を用いることもできる。

【0052】上述の洗浄溶媒(A)は、他の溶媒との混合物として使用することができる。この場合、その混合比率は25℃において表面張力が24 mN/m以下になるようにする。例えば $C_4H_9F_3$ の組成式で示される鎖状ハイドロフルオロカーボン、例えば $C_4F_9OCH_3$ 及び $C_4F_9OC_2H_5$ の組成式で示されるハイドロフルオロエーテル、例えば $C_5H_9F_7$ の組成式で示される環状ハイドロフルオロカーボン、例えば C_6F_{11} 及び C_7F_{13} の組成式で示されるパーフルオロカーボン、並びに例えば $C_4F_9OCF_3$ 及び $C_4F_9OC_2F_5$ の組成式で示されるパーフルオロエーテルからなる群から選ばれた少なくとも一種の溶媒とパラフィン等の炭化水素系溶媒との混合物を使用することができる。

【0053】洗浄は二段階以上の洗浄工程で行うのが好ましく、洗浄溶媒(A)以外の洗浄溶媒（洗浄溶媒(B)）を用いる段階が入ってもよい。この場合は少なくとも一つの段階において洗浄溶媒(A)を用いればよい。洗浄溶媒(B)としては、ポリオレフィンとは相溶性を有しないものが好ましく、例えば洗浄溶媒として公知のペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素等の塩素化炭化水素、三フッ化エタン等のフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル、メチルエチルケトン等の易揮発性溶媒が使用できる。また沸点100℃以上かつ引火点0℃以上の非水系溶

媒を用いることもできる。上述のような洗浄溶媒(B)は、ポリオレフィン組成物の溶解に用いた液体溶剤に応じて適宜選択し、単独もしくは混合して用いる。

【0054】このような二段階以上の洗浄工程により、洗浄溶媒の表面張力によって起る網状組織の収縮緻密化を抑制しつつ、十分な洗浄を行うことができる。好ましくは、少なくとも最終段階の洗浄工程において洗浄溶媒(A)で処理する。これにより洗浄溶媒(B)を用いた場合に該洗浄溶媒(B)を除去でき（以下「リンス処理」という）、洗浄後の乾燥時に起る網状組織の収縮緻密化を防ぐことができる。その結果、ポリオレフィン微多孔膜の空孔率及び透気度が向上する。

【0055】最終段階の洗浄工程において洗浄溶媒(A)で処理する際、特に沸点100℃以下の洗浄溶媒(A)で処理すれば乾燥工程の効率が向上する。更に上述の $C_4H_9F_3$ の組成式で示される鎖状ハイドロフルオロカーボン、 $C_4F_9OCH_3$ 及び $C_4F_9OC_2H_5$ の組成式で示されるハイドロフルオロエーテル、 $C_5H_9F_7$ の組成式で示される環状ハイドロフルオロカーボン、 C_6F_{11} 及び C_7F_{13} の組成式で示されるパーフルオロカーボン、並びに $C_4F_9OCF_3$ 及び $C_4F_9OC_2F_5$ の組成式で示されるパーフルオロエーテル等のフッ素系化合物を用いると、前述のように製造工程における環境への負荷をより低くできる効果もある。特に洗浄溶媒(B)として沸点150℃以上の溶媒を用いる場合は単に熱風で乾燥するだけでは乾燥に時間が掛かり、その影響で後の熱処理において空孔率及び透気度が低下する恐れがあるが、沸点100℃以下の洗浄溶媒(A)を用いることによりその問題を解消することができる。

【0056】洗浄溶媒(B)として用いることができる沸点100℃以上かつ引火点0℃以上の非水系溶媒は難揮発性であり、環境への負荷が低く、乾燥工程において引火爆発する危険性が低い使用上安全である。また高沸点であるため凝縮しやすく、回収が容易となり、リサイクル利用し易い。なお本願明細書において「沸点」とは、 1.01×10^5 Paにおける沸点を言い、「引火点」とは、JIS K 2265に基づいて測定したものを言う。

【0057】上記非水系溶媒として、例えば沸点100℃以上かつ引火点0℃以上のパラフィン系化合物、芳香族、アルコール、エステル、エーテル、ケトン等が挙げられる。またその引火点について、好ましくは5℃以上であり、より好ましくは40℃以上である。しかし非水系溶媒を水溶液化するのには、液体溶剤の除去を十分に行うことができないため好ましくない。

【0058】非水系溶媒としては、炭素数8以上のノルマルパラフィン、水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換された炭素数5以上のノルマルパラフィン、炭素数8以上のイソパラフィン、炭素数7以上のシクロパラフィン、水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換された炭素数5以上のシクロパラフィン、炭素数7以上の芳香族炭化水素、水素原子の少なくとも一部が

ハロゲン原子で置換された炭素数6以上の芳香族炭化水素、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されることのある炭素数5～10のアルコール、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されることのある炭素数7～14のエステル及びエーテル、並びに炭素数5～10のケトンからなる群から選ばれた少なくとも一種が好ましい。

【0059】炭素数8以上のノルマルパラフィンとしては、ノルマルオクタン、ノルマルノナン、ノルマルデカン、ノルマルウンデカン及びノルマルドデカンが好ましく、ノルマルオクタン、ノルマルノナン及びノルマルデ

10

10 カンがより好ましい。
【0060】水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換された炭素数5以上のノルマルパラフィンとしては、1-クロロペンタン、1-クロロヘキサン、1-クロロヘプタン、1-クロロオクタン、1-ブロモペンタン、1-ブロモヘキサン、1-ブロモヘプタン、1-ブロモオクタン、1,5-ジクロロペンタン、1,6-ジクロロヘキサン及び1,7-ジクロロヘプタンが好ましく、1-クロロペンタン、1-クロロヘキサン、1-ブロモペンタン及び1-ブロモヘキサンがより好ましい。

20

【0061】炭素数8以上のイソパラフィンとしては、2,3,4-トリメチルペンタン、2,2,3-トリメチルペンタン、2,2,5-トリメチルヘキサン、2,3,5-トリメチルヘキサン、2,3,5-トリメチルヘプタン及び2,5,6-トリメチルオクタンが好ましく、2,3,4-トリメチルペンタン、2,2,3-トリメチルペンタン、2,2,5-トリメチルヘキサン及び2,3,5-トリメチルヘキサンがより好ましい。

【0062】炭素数7以上のシクロパラフィンとしては、シクロヘプタン、シクロオクタン、メチルシクロヘキサン、シス-及びトランス-1,2-ジメチルシクロヘキサン、シス-及びトランス-1,3-ジメチルシクロヘキサン及びシス-及びトランス-1,4-ジメチルシクロヘキサンが好ましく、シクロヘキサンがより好ましい。

30

【0063】水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換された炭素数5以上のシクロパラフィンとしては、クロロシクロペンタン及びクロロシクロヘキサンが好ましく、クロロシクロペンタンがより好ましい。

【0064】炭素数7以上の芳香族炭化水素としては、トルエン、オルトキシレン、メタキシレン及びパラキシレンが好ましく、トルエンがより好ましい。

40

【0065】水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換された炭素数6以上の芳香族炭化水素としてはクロロベンゼン、2-クロロトルエン、3-クロロトルエン、4-クロロトルエン、3-クロロオルトキシレン、4-クロロオルトキシレン、2-クロロメタキシレン、4-クロロメタキシレン、5-クロロメタキシレン及び2-クロロパラキシレンが好ましく、クロロベンゼン、2-クロロトルエン、3-クロロトルエン及び4-クロロトルエンがより好ましい。

【0066】水素原子の一部がハロゲン原子で置換されることのある炭素数5～10のアルコールとしては、イソペンチルアルコール、ターシャリーペンチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、3-メトキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、プロピレングリコールノルマルブチルエーテル及び5-クロロ-1-ペンタノールが好ましく、3-メトキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、プロピレングリコールノルマルブチルエーテル及び5-クロロ-1-ペンタノールがより好ましい。

【0067】水素原子の一部がハロゲン原子で置換されることのある炭素数7～14のエステルとしては炭酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、酢酸ノルマルプロピル、酢酸ノルマルブチル、酢酸イソペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸3-メトキシ-3-メチルブチル、ノルマル酪酸エチル、ノルマル吉草酸エチル及び酢酸2-クロロエチルが好ましく、酢酸イソペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸3-メトキシ-3-メチルブチル、ノルマル酪酸エチル及び酢酸2-クロロエチルがより好ましい。

【0068】水素原子の一部がハロゲン原子で置換されることのある炭素数7～14のエーテルとしてはジプロピレングリコールジメチルエーテル、ノルマルブチルエーテル、ジイソブチルエーテル及びビスクロロエチルエーテルが好ましく、ジプロピレングリコールジメチルエーテル及びビスクロロエチルエーテルがより好ましい。

【0069】炭素数5～10のケトンとしては2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、シクロペンタノン及びシクロヘキサノンが好ましく、2-ペンタノン及び3-ペンタノンがより好ましい。

【0070】上述のような洗浄溶媒(B)は混合物として用いてもよいが、洗浄溶媒(B)に、任意成分(C)として、洗浄溶媒(A)として挙げた例えば $C_6H_5F_3$ の組成式で示される鎖状ハイドロフルオロカーボン、例えば $C_6F_9OCH_3$ 及び $C_6F_9OC_2H_5$ の組成式で示されるハイドロフルオロエーテル、例えば $C_6H_5F_3$ の組成式で示される環状ハイドロフルオロカーボン、例えば C_6F_8 及び C_7F_{10} の組成式で示されるパーフルオロカーボン、例えば $C_6F_9OCF_3$ 及び $C_6F_9OC_2F_5$ の組成式で示されるパーフルオロエーテルからなる群から少なくとも一種選ばれた溶媒を混合したものを使用してもよい。この場合、洗浄溶媒(B)と任意成分(C)は、表面張力が20～80℃のいずれかの温度において24mN/m以下になる割合で混合するのが好ましく、具体的には、混合溶媒100重量部中において任意成分(C)を2～98重量部、好ましくは5～50重量部にする。任意成分(C)を2～98重量部含むことにより、洗浄溶媒の表面張力によって起る網状組織の収縮緻密化を抑制しつつ、十分な洗浄を行うことができる。

50 【0071】洗浄溶媒(B)は、その表面張力が20～80

℃のいずれかの温度において24 mN/m以下になるものを用いるのが好ましい。例えば、ノルマルペンタン、ヘキサン、ヘプタン、三フッ化エタン、ジエチルエーテル、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、シクロヘキサン、シクロペンタン、アセトン、メチルエチルケトン等である。

【0072】ここで洗浄の第一段階で使用する洗浄溶媒(B)と第二段階で使用する洗浄溶媒(A)との組合せとして好ましいものを示す。但し後述するように洗浄溶媒(A)及び洗浄溶媒(B)を用いる洗浄は三段階以上で行うことも可能であるため、これらは二段階で行うことに限定する趣旨ではない。例えば、洗浄溶媒(B)/洗浄溶媒(A)=塩化メチレン/ $C_4F_9OCH_3$ 、塩化メチレン/ C_6F_{14} 、塩化メチレン/ C_7F_{16} 、塩化メチレン/ノルマルヘプタン、塩化メチレン/ノルマルヘキサン、塩化メチレン/ジエチルエーテル、エーテル/ヒドロフルオロエーテル、エーテル/環状ヒドロフルオロカーボン、エーテル/アルコール、エーテル/アルコールと水との混合物、ノルマルパラフィン/ヒドロフルオロエーテル、ノルマルパラフィン/環状ヒドロフルオロカーボン、ノルマルパラフィン/アルコール、ノルマルパラフィン/アルコールと水との混合物、イソパラフィン/ヒドロフルオロエーテル、イソパラフィン/環状ヒドロフルオロカーボン、イソパラフィン/アルコール、イソパラフィン/アルコールと水との混合物、シクロパラフィン/ヒドロフルオロエーテル、シクロパラフィン/環状ヒドロフルオロカーボン、シクロパラフィン/アルコール、シクロパラフィン/アルコールと水との混合物、ケトン/ヒドロフルオロエーテル、ケトン/環状ヒドロフルオロカーボン、ケトン/アルコール、及びケトン/アルコールと水との混合物が挙げられる。より好ましくは、洗浄溶媒(B)/洗浄溶媒(A)=塩化メチレン/ $C_4F_9OCH_3$ 、塩化メチレン/ C_6F_{14} 、塩化メチレン/ C_7F_{16} 、塩化メチレン/ノルマルヘプタン、塩化メチレン/ノルマルヘキサン、塩化メチレン/ジエチルエーテル、ノルマルヘプタン/ $C_4F_9OCF_3$ 、及びノルマルヘプタン/ C_6F_{14} である。このような組合せのものを用いることにより、液体溶剤の除去を効果的に行い、微多孔膜の空孔率及び透気度を向上させることができる。

【0073】洗浄溶媒(A)単独又は洗浄溶媒(A)及び洗浄溶媒(B)による洗浄は三段階以上の洗浄工程で行ってもよい。一段階又は二段階の処理では液体溶剤を十分除去することができず、得られるポリオレフィン微多孔膜の物性が低下する場合等に有効である。この場合少なくとも最終洗浄工程において洗浄溶媒(A)を用いて処理すればよく、特に洗浄回数は制限されないが、通常三段〜五段階であり、好ましくは三〜四段階である。また各々の段階において同じ洗浄溶媒で処理しても単に製造工程が長くなるため、ポリオレフィン微多孔膜製造設備のスペースが拡大し、また液体溶剤除去の効率性が低下する

ため、各段階では互いに異なる洗浄溶媒を用いるのが好ましい。但し、互いに異なる洗浄溶媒を用いることには限定されるものではない。従って、例えば三段階の処理の場合、第一段階及び第二段階において同一の洗浄溶媒を用い、第三段階で第一及び第二段階とは異なる洗浄溶媒を用いることもできる。

【0074】洗浄方法は、洗浄溶媒(A)及び/又は洗浄溶媒(B)に浸漬し抽出する方法、洗浄溶媒(A)及び/又は洗浄溶媒(B)をシャワーする方法、又はこれらの組合せによる方法等により行うことができる。また洗浄溶媒(A)及び洗浄溶媒(B)は、ゲル状成形物100重量部に対しそれぞれ300〜30000重量部使用するのが好ましい。また洗浄溶媒(A)及び洗浄溶媒(B)を用いて二段階以上の工程により洗浄を行う場合は、洗浄溶媒(A)の使用量は、洗浄溶媒(B)の使用量を100重量部として50〜200重量部になるようにするのが好ましい。洗浄溶媒(A)単独又は洗浄溶媒(A)及び洗浄溶媒(B)による洗浄は、残留した液体溶剤がその添加量に対して1重量%未満になるまで行うのが好ましい。

【0075】洗浄溶媒(B)による洗浄温度は洗浄溶媒(B)の沸点に依存する。洗浄溶媒(B)の沸点が150℃以下の場合には室温での洗浄が可能であり、必要に応じて加熱洗浄すればよく、一般に20〜80℃で洗浄するのが好ましい。また洗浄溶媒(B)の沸点が150℃以上の場合、室温では膜内部への浸透性が悪いので、加熱洗浄するのが好ましい。

【0076】洗浄溶媒(A)による洗浄温度及び/又はリンス温度は、洗浄溶媒(A)の表面張力に依存する。具体的には、洗浄溶媒(A)の表面張力が24 mN/m以下になる温度以上で洗浄及び/又はリンス処理を行うのが好ましい。周囲の気温が、洗浄溶媒(A)の表面張力が24 mN/m以下になる温度に満たない場合は、必要に応じてその表面張力が24 mN/m以下になる温度まで加熱する。洗浄溶媒(A)は、高くとも25℃においてその表面張力が24 mN/m以下になるので、殆どの場合には加熱を必要とせず、通常の室温において洗浄及び/又はリンス処理を行うことができる。

【0077】(d) 膜の乾燥工程

延伸及び液体溶剤除去により得られた膜を、加熱乾燥法又は風乾法等により乾燥することができる。ここでこれらの乾燥法により乾燥した膜を微多孔膜(A)とする。乾燥温度は、ポリオレフィンの結晶分散温度以下の温度で行うのが好ましく、特に結晶分散温度より5℃以上低い温度が好ましい。

【0078】乾燥処理により、ポリオレフィン微多孔膜中に残存する洗浄溶媒(B)の含有量を5重量%以下にするのが好ましく(乾燥後の膜重量を100重量%とする)、3重量%以下にするのがより好ましい。乾燥が不十分で膜中に洗浄溶媒(B)が多量に残存する場合、後の熱処理で空孔率が低下し、透気度が悪化するので好ましくな

い。

【0079】(e) 三次延伸工程、積層化工程及び熱固定処理

本発明のポリオレフィン微多孔膜の製造方法は、乾燥後の膜に対する処理方法の違いにより以下に述べる第一～第三の方法に分かれる。

(e)-1. 第一の方法

第一の方法では、乾燥後の微多孔膜(A)を更に原料ポリオレフィンの結晶分散温度～融点の温度で延伸（三次延伸）する。結晶分散温度～融点の温度で行う三次延伸により一層突刺強度が向上する。延伸温度が融点を超えると局部延伸が生じ、膜厚が不均一になる恐れがある。また延伸温度が結晶分散温度未満では樹脂の軟化が不十分で、延伸において破膜しやすく、高倍率の延伸ができない。なお三次延伸の好ましい温度範囲は結晶分散温度～融点-10℃である。

【0080】三次延伸は一軸延伸でも二軸延伸でもよい。二軸延伸の場合は、縦横同時延伸又は逐次延伸のいずれでもよい。延伸方法はテンター法、ロール法、圧延法又はこれらの組合せのいずれも利用できる。

【0081】延伸倍率は、原反の厚さにより異なるが、一軸方向に1～4倍、好ましくは1～2倍、面積倍率で1.01倍以上16倍未満、好ましくは1.01～4倍にする。16倍以上にすると破膜が起こり易いため好ましくない。

【0082】三次延伸により得られた膜を、さらに結晶分散温度～融点の温度で熱固定処理する。熱固定処理とはMD及びTDの両方向ともに寸法変化が無いように行う熱処理である。これにより透気度の悪化を招くことなく熱収縮率を改善することができる。熱固定処理温度が結晶分散温度未満では熱収縮率の改善効果が十分でなく、融点を超えると透気度が悪化する。熱固定処理の好ましい温度範囲は110～130℃である。熱固定処理は、テンター方式、ロール方式又は圧延方式のいずれかにより行う。処理時間に特に制限はなく、通常は1秒～10分、好ましくは3秒～2分で行う。ここで微多孔膜(A)を三次延伸した後、熱固定処理した膜を微多孔膜(B)とする。

【0083】熱固定処理の前及び／又は後において熱緩和処理を施すのが好ましい。熱緩和処理とは熱収縮させる処理である。これにより熱収縮率を一層改善することができる。熱緩和処理はテンター方式、ロール方式、圧延方式等の固定方式で行うか、又はベルトコンベア方式、メッシュドラム（回転ドラム）方式、フローティング方式等を利用したフリー方式で行ってもよい。幅方向の物性均一化及び巻長の長尺化の観点からフリー方式が好ましい。熱緩和処理はポリオレフィンの結晶分散温度-10℃～融点の温度で行う。なお熱緩和処理の好ましい温度範囲は80～110℃である。熱緩和処理は、MD及びTDの両方向ともに緩和直前の長さの80%以上を維持するように行うのが好ましく、両方向の緩和でも一方向のみ

の緩和でもよい。

【0084】(e)-2. 第二の方法

第二の方法では、上述の微多孔膜(A)及び微多孔膜(B)を接合し、積層化膜(AB)を形成する。微多孔膜(A)は三次延伸されていないので微多孔膜(B)よりも熱収縮率が小さく、一方微多孔膜(B)は突刺強度に優れるので、微多孔膜(A)と微多孔膜(B)を接合することにより上記2つの物性のバランスをとることができる。なお微多孔膜(B)は熱固定処理の前及び／又は後に上述の熱緩和処理を施しておくのが好ましい。

【0085】微多孔膜(A)と微多孔膜(B)の積層化は、通常両者を熱接合することにより行う。熱接合は公知の方法で行うことができ、ヒートシール、インパルスシール等の外部加熱方式でも、超音波接合、高音波接合等の内部加熱方式でもよい。通常はヒートシールにより行い、これには熱ロール、加熱板、エンボス・ロール等を備えたヒートシーラーを用いるか、又はバンドシーラーを用いる。熱接合は結晶分散温度以上融点未満の温度で行う。

【0086】積層化構造の段数には制限はなく、例えばA/Bのような二段積層にしてもよいし、B/A/Bのように三段積層にしてもよい。ただし三段以上の積層化構造にする場合、両方の表面層を微多孔膜(B)により形成すると積層化膜(AB)の透気度が向上するので好ましい。

【0087】(e)-3. 第三の方法

第三の方法では、上述の微多孔膜(A)のうち少なくとも二枚を接合することにより積層化し、得られた積層化膜(A)を原料ポリオレフィンの結晶分散温度～融点の温度で更に延伸（三次延伸）する。少なくとも二枚の微多孔膜(A)を積層することにより、三次延伸において高倍率で延伸する場合に膜が不均一になったり、破断したりするのを防ぐことができる。例えば一般的に二次延伸後の原反の厚みが10μm以下だと、三次延伸において均一に延伸できない恐れがあるし、また一次延伸と二次延伸のトータル面積率が400倍を越えた場合には膜の一部が不均一になっていることがあり、これをさらに三次延伸すると最悪の場合は膜が破断する恐れがある。積層化は第二の方法の場合と同様に、ヒートシーラー等を用いる熱接合により行えばよい。熱接合は結晶分散温度以上融点未満の温度で行う。

【0088】三次延伸はポリオレフィンの結晶分散温度～融点の温度で行う。これにより上述のように一層突刺強度が向上する。延伸温度が融点を超えると局部延伸が生じ、膜厚が不均一になる恐れがある。また延伸温度が結晶分散温度未満では樹脂の軟化が不十分で、延伸において破膜しやすく、高倍率の延伸ができない。

【0089】三次延伸は第一の方法の場合と同様に一軸延伸でも二軸延伸でもよい。二軸延伸の場合は、縦横同時延伸又は逐次延伸のいずれでもよい。延伸方法はテンター法、ロール法、圧延法又はこれらの組合せのいずれ

も利用できる。

【0090】三次延伸の延伸倍率は、原反の厚さにより異なるが、一軸方向に1.001～4倍、好ましくは1.001～2倍、面積倍率で1.01倍以上～16倍未満、好ましくは1.01～4倍にする。16倍以上にすると破膜が起こり易いため好ましくない。

【0091】三次延伸後の積層化膜(A)を第一の方法の場合と同様に熱固定処理する。熱固定処理は、テンター方式、ロール方式又は圧延方式のいずれかにより結晶分散温度～融点の温度で行えばよく、1秒～10分、好ましくは3秒～2分で行う。結晶分散温度未満では熱収縮率の改善効果が十分でなく、融点を超えると透気度が悪化する。熱固定処理の好ましい温度範囲は110～130℃である。また熱固定処理の前及び／又は後において上述の熱緩和処理を施すのが好ましい。熱緩和処理はポリオレフィンの結晶分散温度-10℃～融点の温度で行う。熱緩和処理はMD及びTDの両方向ともに緩和直前の長さの80%以上を維持するように行うのが好ましく、両方向の緩和でも一方向のみの緩和でもよい。

【0092】(q) 膜の架橋処理工程

第一～第三の方法により得られた微多孔膜に対して電離放射により架橋処理を施すのが好ましい。電離放射線としてはα線、β線、γ線、電子線が用いられ、電子線量0.1～100 Mrad、加速電圧100～300 kVにて行うことができる。これによりメルトダウン温度を向上させることができる。

【0093】(h) 親水化処理工程

第一～第三の方法により得られた微多孔膜は親水化処理して用いることもできる。親水化処理としては、モノマーグラフト、界面活性剤処理、コロナ放電処理等を用いる。なお親水化処理は電離放射後に行うのが好ましい。

【0094】界面活性剤を使用する場合、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤及び両イオン系界面活性剤のいずれも使用することができるが、ノニオン系界面活性剤が好ましい。この場合、界面活性剤を水溶液又はメタノール、エタノール又はイソプロピルアルコール等の低級アルコールの溶液にして、ディッピング及びドクターブレード等の方法により親水化される。

【0095】得られた親水化微多孔膜を乾燥する。この時、透気度を向上させるため、ポリオレフィン微多孔膜の融点以下の温度で収縮を防止又は延伸しながら熱処理するのが好ましい。

【0096】[3] ポリオレフィン微多孔膜

本発明の好ましい実施態様によるポリオレフィン微多孔膜は、次の物性を有する。

(1) 透気度は20～500秒/100ccである(膜厚20μm換算)。500秒/100ccを超えると、ポリオレフィン微多孔膜を電池用セバレータとして用いた場合に、電池容量が小さくなる。一方20秒/100cc未満では電池内部の温

度上昇時にシャットダウンが十分に行われない。

(2) 突刺強度は7840 mN/25μm以上であり、好ましくは9800 mN/25μm以上であり、より好ましくは11760 mN/25μm以上である。7840 mN/25μm未満では、ポリオレフィン微多孔膜を電池用セバレータとして電池に組み込む場合にピンホールが発生しやすい。

(3) 105℃・8時間暴露後の熱収縮率は機械方向(MD)及び横方向(TD)ともに3%以下である。3%を超えるとポリオレフィン微多孔膜を電池用セバレータとして用いた場合、収縮による短絡が発生する可能性が高くなる。

(4) 平均曲路率は限定的ではないが、好ましくは1.2～2.2であり、より好ましくは1.5～2.0である。2.2を超えるとイオン透気度が大幅に低下し、1.2未満だとイオン透気度は向上するものの、ポリオレフィン微多孔膜を電池用セバレータとして電池に組み込む場合に、短絡が起こり易い。

【0097】ポリオレフィン微多孔膜の膜厚は用途に応じて適宜選択しうるが、例えば電池用セバレータとして使用する場合は5～200μmにするのが好ましい。このようなポリオレフィン微多孔膜は、上記[1]で説明したポリオレフィンをを用いて上記[2]で説明した製造方法により得られる。

【0098】このように、本発明の製造方法により得られるポリオレフィン微多孔膜は透気度及び突刺強度のバランスに優れ、かつ寸法安定性に優れているので、電池用セバレータ、フィルター等として好適に使用できる。特に電池用セバレータとして用いることにより、低温域での放電特性、サイクル特性等の電池特性だけでなく、電池生産性及び電池安全性をも含めた全ての向上が可能になる。

【0099】

【実施例】本発明を以下の実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0100】実施例1

(第一の方法) 重量平均分子量が 2.0×10^6 の超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)30重量%と重量平均分子量が 3.0×10^5 の高密度ポリエチレン(HDPE)70重量%とからなり、 $M_w/M_n=16$ であるポリエチレン組成物(融点135℃、結晶分散温度90℃)に、酸化防止剤としてテトラキス[メチレン-3-(3,5-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]メタンをポリエチレン組成物100重量部当たり0.25重量部ドライブレンドしたポリエチレン組成物を得た。得られたポリエチレン組成物20重量部を二軸押出機(内径45 mm、L/D=42、強混練タイプ)に投入し、この二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン80重量部を供給し、200℃及び200 rpmの条件で溶融混練して、押出機中にてポリエチレン溶液を調製した。続いてこのポリエチレン溶

液を押出機の先端に設置されたTダイから押し出し、0℃に温調された冷却ロールで引き取りながら50℃/minで冷却し、ゲル状シートを形成した。得られたゲル状シートについて、テンター延伸機を用いて80℃で3×3倍になるように同時二軸延伸（一次延伸）を行い、次いで同じくテンター延伸機を用いて115℃で2.5×2.5倍になるように同時二軸延伸（二次延伸）を行い、延伸膜を得た。得られた膜を20cm×20cmのアルミニウム製の枠に固定し、25℃に温調されたエチルパーフルオロブチルエーテル〔C₄F₉OC₂H₅、住友スリーエム（株）製HFE-7200、表面張力13.6mN/m（25℃）、沸点76℃、引火点なし（以下同様）〕/n-ヘプタン〔表面張力19.7mN/m（25℃）、沸点98.4℃〕=95/5（wt/wt）を含有する第一洗浄槽中に浸漬し、100rpmで3分間揺動させながら洗浄した。更に25℃に温調されたHFE-7200を含有する第2洗浄槽（リンス槽）中に1分間浸漬し、リンス処理した。得られた膜を室温で風乾し、微多孔膜（A）（膜（A））を作製した。得られた膜（A）について、テンター延伸機を用いて110℃でMD方向に1.1倍及びTD方向に1.4倍に延伸し（三次延伸）、得られた延伸物をテンターに保持しながら110℃で10分間熱緩和処理することによりMDに5%及びTDに5%収縮させ、さらにテンターに膜を保持しながら120℃で10分間熱固定処理することによりポリエチレンの微多孔膜（微多孔膜（B）（膜（B）））を作製した。

【0101】実施例2

（第一の方法）一次延伸においてMD方向のみに4倍、二次延伸においてTD方向のみに6倍になるように延伸した以外は実施例1と同様にポリエチレンの微多孔膜を作製した。

【0102】実施例3

（第二の方法）実施例1と同様に膜（A）を2枚作製し、そのうち1枚について実施例1と同様に膜（B）を作製した。次いで得られた膜（A）と膜（B）を110℃でカレンダーロールにより熱接合し、積層化することによりポリエチレンの微多孔膜（積層化膜（AB））を作製した。

【0103】実施例4

（第二の方法）実施例1と同様に膜（A）を1枚及び膜（B）を2枚作製した。これらを膜B/膜A/膜Bの積層構造になるように重ねて、110℃でカレンダーロールにより熱接合し、積層化することによりポリエチレンの微多孔膜（積層化膜（AB））を作製した。

【0104】実施例5

（第一の方法）ポリオレフィンとして重量平均分子量が 1.0×10^6 の超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）（融点135℃、結晶分散温度90℃、 $M_w/M_n=7$ ）を用いた以外は実施例1と同様にポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0105】実施例6

（第一の方法）ポリオレフィンとして重量平均分子量が 1.0×10^6 の超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）60重量

%と重量平均分子量が 5.0×10^5 の高密度ポリエチレン（HDPE）40重量%とからなり、 $M_w/M_n=10$ であるポリエチレン組成物（融点135℃、結晶分散温度90℃）を用いた以外は実施例1と同様にポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0106】実施例7

（第三の方法）実施例1と同様に膜（A）を2枚作製し、両者を110℃でカレンダーロールにより熱接合した。得られた積層化膜（A）についてテンター延伸機を用いて110℃でMD方向に1.1倍及びTD方向に1.4倍に延伸し（三次延伸）、次いでテンターに膜を保持しながら110℃で10分間熱緩和処理することによりMDに5%及びTDに5%収縮させ、さらにテンターに膜を保持しながら120℃で10分間熱固定処理することによりポリエチレンの微多孔膜を作製した。

【0107】比較例1

流動パラフィンの代わりにパラフィンワックス（分子量：400、融点：69℃）を用い、洗浄溶媒として2-ブロパノール（表面張力20.9mN/m（25℃）、沸点82.4℃）を用いた以外は、実施例1と同様にポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0108】比較例2

洗浄工程において、25℃に温調された塩化メチレン（表面張力27.3mN/m（25℃）、沸点40.0℃）を含有する第1及び第2洗浄槽を用いて洗浄及びリンス処理を行った以外は実施例1と同様にポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0109】比較例3

熱固定処理を行わなかった以外は実施例1と同様にポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0110】実施例1～7及び比較例1～3で得られたポリオレフィン微多孔膜の物性を以下の方法で測定した。

・膜厚：接触厚み計により測定した。

・透気度：JIS P8117に準拠して測定した（膜厚20μm換算）。

・空孔率：重量法により測定した。

・突刺強度：25μm厚の微多孔膜を直径1mm（0.5mm R）の針を用いて速度2mm/秒で突刺したときの最大荷重を測定した。

・熱収縮率：微多孔膜を105℃で8時間暴露したときのMD及びTDの収縮率をそれぞれ測定した。

・平均曲路率：多孔体における流体の透過速度と空孔率や比表面積との関係を明確にできるKozeny-Carman式のKozeny定数kは、繊維の3次元配向モデルを導入すると次式で近似でき、通常5.0とされている。

$$k \approx \left[4^3 \varepsilon / (3 \pi^2 \delta_0^2 S_0^2) \right] \times (L_0 / L)^2$$

ここで、 ε は空孔率、 δ_0 はフィブリル径、 S_0 は多孔体の固体のみの単位体積当たりの表面積（比表面積）、

Lは見掛けの透過距離、すなわち膜厚、L₀は真の透過距離、すなわち貫通経路の長さで、L₀/Lで定義される曲路率を算出する。

・サイクル特性：プロピレンカーボネート（PC）：ジエチルカーボネート（DEC）＝1：1（重量比）からなる溶媒にLiClO₄（過塩素酸リチウム）1Mを添加した電解液*

*を調製し、負極に炭素電極及び正極にLiCoO₂を用いたリチウム電池を作製した。この電池を4.2Vに充電し、その後放電させる操作を25℃で700回繰り返すサイクル試験を行い、サイクル試験後の透気度を調べた。

【0111】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3
ポリオレフィン			
超高分子量ポリエチレン 分子量 (Mw)	2.0×10 ⁶	2.0×10 ⁶	2.0×10 ⁶
含有量 (wt%)	30	30	30
高密度ポリエチレン 分子量 (Mw)	3.0×10 ⁵	3.0×10 ⁵	3.0×10 ⁵
含有量 (wt%)	70	70	70
(Mw/Mn)/融点(℃)/結晶分散温度(℃)	16/135/90	16/135/90	16/135/90
熔融圧練物			
溶剤	流動パラフィン	流動パラフィン	流動パラフィン
PO組成物濃度 (wt%)	20	20	20
一次延伸			
方法	同時二軸延伸	一軸延伸	同時二軸延伸
方式/温度(℃)/MD (倍)	テンター/80/3	テンター/80/4	テンター/80/3
方式/温度(℃)/TD (倍)	テンター/80/3	—	テンター/80/3
二次延伸			
延伸温度 (℃)	115	115	115
延伸倍率 (MD×TD)	2.5×2.5	1×6	2.5×2.5
洗浄処理			
洗浄溶媒	HFE ^(a) /nC7 ^(b) (95/5)	HFE/nC7 (95/5)	HFE/nC7 (95/5)
化学式	C ₄ F ₉ OC ₂ H ₅ /C ₇ H ₁₆	C ₄ F ₉ OC ₂ H ₅ /C ₇ H ₁₆	C ₄ F ₉ OC ₂ H ₅ /C ₇ H ₁₆
表面張力 (mN/m; 25℃)	13.6/19.7	13.6/19.7	13.6/19.7
温度 (℃)	25	25	25
リンス処理			
洗浄溶媒	HFE	HFE	HFE
化学式	C ₄ F ₉ OC ₂ H ₅	C ₄ F ₉ OC ₂ H ₅	C ₄ F ₉ OC ₂ H ₅
表面張力 (mN/m; 25℃)	13.6	13.6	13.6
温度 (℃)	25	25	25
乾燥処理			
	風乾	風乾	風乾
積層化膜(A)の積層構造			
	—	—	—
三次延伸			
方法	二軸延伸	二軸延伸	二軸延伸
方式/温度(℃)/MD (倍)	テンター/110/1.1	テンター/110/1.1	テンター/110/1.1
方式/温度(℃)/TD (倍)	テンター/110/1.4	テンター/110/1.4	テンター/110/1.4
熱緩和処理			
方式/温度(℃)/時間(秒)	テンター/110/600	テンター/110/600	テンター/110/600
MD (%) /TD (%)	-5/-5	-5/-5	-5/-5
熱固定処理			
方式/温度(℃)/時間(秒)	テンター/120/600	テンター/120/600	テンター/120/600
MD (%) /TD (%)	0/0	0/0	0/0
積層化膜(AB)の積層構造			
	—	—	膜A/膜B
多孔膜の物性			
膜厚 (μm)	15	17	25
空孔率 (%)	45	45	45
突刺強度 (mN/25μm)	11800	10500	12300
熱収縮率 MD(%) /TD(%)	2.8/2.9	2.2/2.1	2.6/2.6
平均曲路率	2.0	1.9	2.1
透気度 (sec/100cc)	100	150	300
サイクル試験後の透気度 ⁽¹⁾ (sec/100cc)	270	280	340

注：(1) 700回サイクル試験後
 (2) メチルパーフルオロブチルエーテル
 (3) ノルマルヘプタン
 (4) 塩化メチレン

	実施例 4	実施例 5	実施例 6
ポリオレフィン			
超高分子量ポリエチレン 分子量 (Mw)	2.0×10^6	1.0×10^6	1.0×10^6
含有量 (wt%)	30	100	60
高密度ポリエチレン 分子量 (Mw)	3.0×10^5	—	5.0×10^5
含有量 (wt%)	70	—	40
(Mw/Mn)/融点(°C)/結晶分散温度(°C)	16/135/90	7/135/90	10/135/90
溶融混練物			
溶剤	流動パラフィン	流動パラフィン	流動パラフィン
PO組成物濃度 (wt%)	20	20	20
一次延伸			
方法	同時二軸延伸	同時二軸延伸	同時二軸延伸
方式/温度(°C)/MD (倍)	テンター/80/3	テンター/80/3	テンター/80/3
方式/温度(°C)/TD (倍)	テンター/80/3	テンター/80/3	テンター/80/3
二次延伸			
延伸温度 (°C)	116	115	115
延伸倍率 (MD×TD)	2.5×2.5	2.5×2.5	2.5×2.5
洗浄処理			
洗浄溶媒	HFE/nC7 (95/5)	HFE/nC7 (95/5)	HFE/nC7 (95/5)
化学式	$C_4F_9OC_2H_5/C_7H_{16}$	$C_4F_9OC_2H_5/C_7H_{16}$	$C_4F_9OC_2H_5/C_7H_{16}$
表面張力 (mN/m; 25°C)	13.6/19.7	13.6/19.7	13.6/19.7
温度 (°C)	25	25	25
リンス処理			
洗浄溶媒	HFE	HFE	HFE
化学式	$C_4F_9OC_2H_5$	$C_4F_9OC_2H_5$	$C_4F_9OC_2H_5$
表面張力 (mN/m; 25°C)	13.6	13.6	13.6
温度 (°C)	25	25	25
乾燥処理			
	風乾	風乾	風乾
積層化膜(A)の積層構造			
	—	—	—
三次延伸			
方法	二軸延伸	二軸延伸	二軸延伸
方式/温度(°C)/MD (倍)	テンター/110/1.1	テンター/110/1.1	テンター/110/1.1
方式/温度(°C)/TD (倍)	テンター/110/1.4	テンター/110/1.4	テンター/110/1.4
熱緩和処理			
方式/温度(°C)/時間(秒)	テンター/110/600	テンター/110/600	テンター/110/600
MD (%) /TD (%)	-5/-5	-5/-5	-5/-5
熱固定処理			
方式/温度(°C)/時間(秒)	テンター/120/600	テンター/120/600	テンター/120/600
MD (%) /TD (%)	0/0	0/0	0/0
積層化膜(AB)の積層構造			
	膜B/膜A/膜B	—	—
微多孔膜の物性			
膜厚 (μm)	35	15	15
空孔率 (%)	45	45	50
突刺強度 (mN/25 μm)	13600	12700	10800
熱収縮率 MD (%) /TD (%)	2.6/2.2	2.0/2.4	2.0/2.0
平均曲路率	2.0	1.8	1.7
透気度 (sec/100cc)	300	300	150
サイクル試験後の透気度 ⁽¹⁾ (sec/100cc)	330	320	210

注：(1)～(4)同上。

		実施例7	比較例1	比較例2
ポリオレフィン				
超高分子量ポリエチレン	分子量 (Mw)	2.0×10^6	2.0×10^6	2.0×10^6
	含有量 (wt%)	30	30	30
高密度ポリエチレン	分子量 (Mw)	3.0×10^5	3.0×10^5	3.0×10^5
	含有量 (wt%)	70	70	70
(Mw/Mn)/融点(°C)/結晶分散温度(°C)		16/135/90	16/135/90	16/135/90
溶融混練物				
溶剤		流動パラフィン	パラフィンワックス	流動パラフィン
PO組成物濃度	(wt%)	20	20	20
一次延伸				
方法		同時二軸延伸	同時二軸延伸	同時二軸延伸
方式/温度(°C)/MD (倍)		テンター/80/3	テンター/80/3	テンター/80/3
方式/温度(°C)/TD (倍)		テンター/80/3	テンター/80/3	テンター/80/3
二次延伸				
延伸温度	(°C)	115	115	115
延伸倍率	(MD×TD)	2.5×2.5	2.5×2.5	2.5×2.5
洗浄処理				
洗浄溶媒		HFE/hC7 (95/5)	2-PrOH	MC ⁽⁴⁾
化学式		$C_4F_9OC_2H_5/C_7H_{16}$	$CH_3CH(OH)CH_3$	CH_2Cl_2
表面張力	(mN/m; 25°C)	13.6/19.7	20.9	27.3
温度	(°C)	25	25	25
リンス処理				
洗浄溶媒		HFE	2-PrOH	MC
化学式		$C_4F_9OC_2H_5$	$CH_3CH(OH)CH_3$	CH_2Cl_2
表面張力	(mN/m; 25°C)	13.6	20.9	27.3
温度	(°C)	25	25	25
乾燥処理		風乾	風乾	風乾
積層化膜(A)の積層構造		膜A/膜A	—	—
三次延伸				
方法		二軸延伸	二軸延伸	二軸延伸
方式/温度(°C)/MD (倍)		テンター/110/1.1	テンター/110/1.1	テンター/110/1.1
方式/温度(°C)/TD (倍)		テンター/110/1.4	テンター/110/1.4	テンター/110/1.4
熱緩和処理				
方式/温度(°C)/時間(秒)		テンター/110/600	テンター/110/600	テンター/110/600
MD (%) /TD (%)		-5/-5	-5/-5	-5/-5
熱固定処理				
方式/温度(°C)/時間(秒)		テンター/120/600	テンター/120/600	テンター/120/600
MD (%) /TD (%)		0/0	0/0	0/0
積層化膜(AB)の積層構造		—	—	—
微多孔膜の物性				
膜厚	(μm)	25	25	25
空孔率	(%)	55	65	60
突刺強度	(mN/25 μm)	12300	9800	10780
熱収縮率	MD (%) /TD (%)	2.1/2.1	5.4/6.5	3.5/4.0
平均曲路率		2.1	3.6	2.0
透気度	(sec/100cc)	140	150	450
サイクル試験後の透気度 ⁽¹⁾	(sec/100cc)	210	破膜	900

注：(1)～(4)同上。

		比較例3
ポリオレフィン		
超高分子量ポリエチレン	分子量 (Mw)	2.0×10^5
	含有量 (wt%)	30
高密度ポリエチレン	分子量 (Mw)	3.0×10^5
	含有量 (wt%)	70
(Mw/Mn)/融点(°C)/結晶分散温度(°C)		16/135/90
溶融混練物		
溶剤		流動パラフィン
PO組成物濃度 (wt%)		20
一次延伸		
方法		同時二軸延伸
方式/温度(°C)/MD (倍)テンター/80/3		
方式/温度(°C)/TD (倍)テンター/80/3		
二次延伸		
延伸温度 (°C)		115
延伸倍率 (MD×TD)		2.5×2.5
洗浄処理		
洗浄溶媒		HFE/nC7 (95/5)
化学式		$C_4F_9OC_2H_5/C_7H_{16}$
表面張力 (mN/m;25°C)		13.6/19.7
温度 (°C)		25
リンス処理		
洗浄溶媒		HFE
化学式		$C_4F_9OC_2H_5$
表面張力 (mN/m;25°C)		13.6
温度 (°C)		25
乾燥処理		風乾
積層化膜(A)の積層構造		—
三次延伸		
方法		二軸延伸
方式/温度(°C)/MD (倍)		テンター/110/1.1
方式/温度(°C)/TD (倍)		テンター/110/1.4
熱緩和処理		
方式/温度(°C)/時間(秒)		テンター/110/600
MD (%) /TD (%)		-5/-5
熱固定処理		
方式/温度(°C)/時間(秒)		—
MD (%) /TD (%)		—
積層化膜(AB)の積層構造		—
微多孔膜の物性		
膜厚 (μm)		25
空孔率 (%)		50
突刺強度 (mN/25 μm)		11270
熱収縮率 MD(%) /TD(%)		11.2/10.5
平均曲率率 (%)		2.8
透気度 (sec/100cc)		210
サイクル試験後の透気度 (sec/100cc)		破膜
透気度 ⁽¹⁾		

注：(1)～(4)同上。

【0112】表1に示すように、本発明の方法により製造した実施例1～7のポリエチレン微多孔膜は透気度、突刺強度及び熱収縮率のバランスに優れ、かつ使用に耐えうるサイクル特性を有することが分かる。一方比較例1では固体溶剤を用いて溶融混練物を調製しており、比

較例2では25℃において表面張力が24 mN/mを超える洗浄溶媒を用いて洗浄・リンス処理及び乾燥しており、また比較例3の微多孔膜は熱固定処理を施していないため、実施例1～6と比較して、比較例1では熱収縮率、平均曲率率及びサイクル特性が劣っており、比較例2で

は熱収縮率が劣っている上、サイクル特性が悪く、電池容量の劣化も激しかった。また比較例 3 では熱収縮率及び平均曲路率が劣っている上、サイクル特性が悪かった。

【0113】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明のポリオレフィン微多孔膜は、重量平均分子量が 5×10^4 以上のポリエチレンを必須成分とするポリオレフィンと液体溶剤とを熔融混練し、得られた熔融混練物をダイより押出し、冷却することにより得られたゲル状成形物をポリオレフィンの結晶分散温度未満の温度で少なくとも一軸方向に延伸し、次いで結晶分散温度～（融点 + 10 °C）の温度で二軸延伸し、得られた延伸物から 25 °C における

* 表面張力が 24 mN/m 以下の洗浄溶媒(A)を用いて液体溶剤を除去した後、上記洗浄後の延伸物をポリオレフィンの結晶分散温度～融点の温度で少なくとも一軸方向にさらに延伸し、次いでポリオレフィンの結晶分散温度～融点の温度で機械方向 (MD) 及び横方向 (TD) の両方ともに寸法変化が無いように熱固定処理することにより製造するので、透気度及び突刺強度のバランスに優れ、かつ熱収縮率にも優れたポリオレフィン微多孔膜を製造することができる。得られたポリオレフィン微多孔膜を電池用セパレーターとして用いることにより、低温域での放電特性、サイクル特性等の電池特性だけでなく、電池生産性及び電池安全性をも含めた全ての向上が可能になる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターマコード (参考)

B 2 9 L 7:00

B 2 9 L 7:00

C 0 8 L 23:00

C 0 8 L 23:00

F ターム (参考) 4F074 AA16 AA17 AB01 CA13 CB34
CB37 CC02X CC02Z CC04Z
CC05X CC29Y CC32X CC32Z
DA49
4F210 AA03 AA04A AA05 AG01
AG03 AH33 QC11 QD01 QD07
QD11 QD13 QG01 QG15 QG18
5H021 BB01 BB02 BB05 BB13 CC04
EE04 HH00 HH03 HH06 HH07
HH09
5H029 AJ02 AJ05 AJ12 AJ14 AK03
AL06 AM03 AM05 AM07 CJ02
CJ08 DJ04 EJ12 HJ04 HJ09
HJ14